

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-112611

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>C 08 F 214/22  
214/28

識別記号

MKM  
MKR

庁内整理番号

7602-4J  
7602-4J

⑭ 公開 昭和62年(1987)5月23日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 含フッ素エラストマー

⑯ 特 願 昭60-252296

⑰ 出 願 昭60(1985)11月11日

⑱ 発 明 者 林 憲 一 延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 松 岡 義 人 延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内  
 ⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪市北区堂島浜1丁目2番6号  
 ㉑ 代 理 人 弁理士 阿 形 明

## 明 細 書

1. 発明の名称 含フッ素エラストマー

2. 特許請求の範囲

1 ビニリデンフルオライド単位とヘキサフルオロプロピレン単位65～100重量%及びテトラフルオロエチレン単位35～0重量%から成る含フッ素エラストマーにおいて、(i)ビニリデンフルオライド単位とヘキサフルオロプロピレン単位との重量比が80:20ないし50:50、(ii)極限粘度数( $ml/g$ )80～500、(iii)重量平均分子量( $\bar{M}_w$ )と数平均分子量( $\bar{M}_n$ )との比 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ が2～4であり、かつ実質的にモノモダルな分子量分布を有することを特徴とする含フッ素エラストマー。

2 極限粘度数( $ml/g$ )が100～250である特許請求の範囲第1項記載の含フッ素エラストマー。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は含フッ素エラストマー、さらに詳しくいえば、耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性などに優れた従来の含フッ素エラストマーに、さらに機械強度、圧縮永久歪、動特性などを向上させた含フッ素エラストマーに関するものである。

従来の技術

一般に、含フッ素エラストマーは耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性などに優れた性質を有しているもので、苛酷な条件下で使用されるパッキン、ガスケットなどのシール材やダイヤフラムなどに使用されている。このような用途に該含フッ素エラストマーを用いる場合、特に引張強度、伸度などの機械特性や、耐圧縮永久歪及び非粘着性、耐摩耗性、反発弾性などの動特性に優れていることが要求される。

この含フッ素エラストマーは、そのモノマー単位の組成によつて物性が左右されることから、従

来種々の組成のものが提案されている。例えばヘキサフルオロプロピレン(以下HFPと略記する)単位40～85重量%とビニリデンフルオライド(以下VdFと略記する)単位60～15重量%から成る共重合体(特公昭33-7394号公報)、テトラフルオロエチレン(以下TFEと略記する)単位3～35重量%及びVdF単位とHFP単位とを97～65重量%含み、かつVdF単位とHFP単位との重量割合が2.33:1ないし0.667:1の範囲にある共重合体(特公昭36-3495号公報)、TFE単位10～30重量%及びVdF単位とHFP単位とを90～70重量%含み、かつVdF単位とHFP単位との重量割合が1.6:1.0ないし4.0:1.0の範囲にある共重合体(特公昭48-18957号公報)、VdF単位57～61重量%、HFP単位27～31重量%及びTFE単位10～14重量%から成る共重合体(特開昭53-149291号公報)などが知られている。

さらに、モノマー単位の組成、特にポリマー中のフッ素含量の多少によつて、耐熱性、耐溶剤性

成と、特定の極限粘度数、数平均分子量及び重量平均分子量と数平均分子量との比を有し、シャープでかつモノモデルな分子量分布をもつ含フッ素エラストマーが前記目的に適合しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明は、ビニリデンフルオライド単位(VdF単位)とヘキサフルオロプロピレン単位(HFP単位)65～100重量%及びテトラフルオロエチレン単位(TFE単位)35～0重量%から成る含フッ素エラストマーにおいて、(i)ビニリデンフルオライド単位とヘキサフルオロプロピレン単位との重量比が80:20ないし50:50、(ii)極限粘度数( $ml/g$ )80～500、(iii)重量平均分子量( $\bar{M}_w$ )と数平均分子量( $\bar{M}_n$ )との比 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ が2～4であり、かつ実質的にモノモデルな分子量分布を有することを特徴とする含フッ素エラストマーを提供するものである。

本発明の含フッ素エラストマーの特徴は、例えばVdF単位50重量%、HFP単位30重量%及び

及び耐薬品性が左右されることも知られている。

ところで、一般にシャープな分子量分布にすれば、すなわち、低分子量成分及び高分子量成分の生成を抑制すれば、加工性、機械特性、耐圧縮永久歪及び動特性の向上をもたらされることが考えられるが、これまで含フッ化エラストマーについて高分子量領域でシャープな分子量分布を有するものの実用化には成功していない。

発明が解決しようとする問題点

本発明の目的は、このような事情のもとで、より苛酷な条件下でも使用しうる優れた特性を有する含フッ素エラストマー、すなわち、従来の含フッ素エラストマーが有する優れた耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性などに加えて、さらに引張強度、耐圧縮永久歪、非粘着性、耐摩耗性、反発弾性に優れ、かつ同じ極限粘度数を有する市販の含フッ素エラストマーと比較して良好な加工性を備えている含フッ素エラストマーを提供することにある。

問題点を解決するための手段

本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、特定の組

TFE単位20重量%から成るエラストマーで、極限粘度数( $ml/g$ )が170、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ が2.1、 $\bar{M}_n$ が23万のものにおいては、加硫エラストマーの物性は圧縮永久歪が18%であるにもかかわらず伸びが270%もあり、従来の市販品が圧縮永久歪20%、伸び200%であるのに比べて著しく物性が向上していることであり、一方加工性については、その尺度として用いられるムーニー粘度が約100以下であつて、従来のVdF単位、HFP単位及びTFE単位から成る同等の極限粘度数を有する市販品の三元系含フッ素エラストマーとほぼ同等に容易に加工しうることである。

本発明の含フッ素エラストマーが機械特性や動特性に優れ、かつ同等の極限粘度数を有する市販品と同等以上の加工性を有するということは、含フッ素エラストマーにおいて分子量分布を極めてシャープにすれば、物性に悪影響を及ぼす著しく低分子量の成分及び加工性に悪影響を及ぼす著しく高分子量の成分がほとんど存在しなくなるため、前記のような特性を有するものが得られると期待

されていたことが実証されたわけで、その意義は極めて大きい。

本発明の含フッ素エラストマーは、65～100重量%のVdF単位とHFP単位及び35～50重量%のTFE単位を含み、かつVdF単位とHFP単位との割合が重量比で80:20ないし50:50である。TFE単位が前記範囲を超えた共重合体ではエラストマーとしての性質を失つて樹脂状となるので好ましくない。またHFP単位が前記範囲を超えたものでは共重合体の分子量を十分に高くすることが困難であり、一方前記範囲未満のものでは共重合体がエラストマーとしての性質を失つて樹脂状となるので好ましくない。

本発明を達成するための好ましいポリマー組成は、二元系共重合体ではVdF単位とHFP単位との重量比が55:45ないし70:30の範囲であり、一方三元系共重合体ではVdF単位及びHFP単位とTFE単位との重量比が70:30ないし90:10の範囲であり、かつVdF単位とHFP単位との重量比が80:20ないし50:50の範囲で

り扱いやすくなり、かつ金型離型性も改善され、生産性向上に寄与することができ、さらに、加工品と部品との粘着性も大幅に改善されることから、例えば微小電流で作動する各種バルブ類やパッキン類が用いられている自動車などにおいて、バルブやパッキンがシールの相手材である金属に固着して作動しにくくなることに起因する故障を大幅に少なくすることが可能である。

本発明の含フッ素エラストマーの $[\eta]$ は80～500、好ましくは100～250の範囲である。この $[\eta]$ が80未満ではポリマーが粘着性を有し、取扱いにくい上に、ゴム特性も満足すべきものではない。一万500を超えるとロール混練などの加工性が低下するので、そのままでは使いにくい。

本発明における含フッ素エラストマーの極限粘度数は該エラストマーをメチルエチルケトンに溶解後、毛細管粘度計を用いて35℃で測定することによつて求められたものである。

一方、本発明の含フッ素エラストマーにおいては、後述のゲルパーミエーションクロマトグラフ

ある。

本発明の含フッ素エラストマーは、極限粘度数( $ml/g$ ) (以下 $[\eta]$ という)が80～500で、重量平均分子量( $\bar{M}_w$ )と数平均分子量( $\bar{M}_n$ )との比 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ が2～4であり、シャープでかつ実質的にモノモダルな分子量分布を有しており、その結果該エラストマーは、(1)優れた機械特性、耐圧縮永久歪を有する、(2)非粘着性である、(3)耐摩耗性に優れる、(4)反発弾性に優れる、などの特徴を有している。

このように、本発明の含フッ素エラストマーは、VdF単位及びHFP単位から成る二元共重合体、VdF単位、HFP単位及びTFE単位から成る三元共重合体を問わず、その耐圧縮永久歪が、従来の耐圧縮永久歪が最も優れている二元共重合体の市販品のそれよりも優れたものであり、自動車、航空機、船舶などにおける各種シール分野で、より高い信頼性や耐久性を発揮することができる。また、非粘着性であるため、該含フッ素エラストマーを加工する際に、ロールとの粘着がなくなつて、取

(GPCと略称する)法により測定され算出される分子量については、 $[\eta]$ が80～500の範囲では、数平均分子量( $\bar{M}_n$ )が5万～100万の範囲にある。

さらに、本発明の含フッ素エラストマーにおいては、その分子量分布の拡がり、重量平均分子量( $\bar{M}_w$ )と数平均分子量( $\bar{M}_n$ )との比 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ で表わされ、その値が2～4と極めてシャープであり、かつ実質的にモノモダルな分子量分布を有している。

ここで、実質的にモノモダルな分子量分布とは、GPCで測定された分子量分布において、ただ1個の極大点を有することを意味する。また、このフッ素エラストマーの $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 比は5～10の範囲であるので、本発明の含フッ素エラストマーは極めて狭い分子量分布を有していることが分かる。この $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ が2未満の分子量分布を有する含フッ素エラストマーは製造が困難であり、一万4を超えるものでは、低分子量成分が増加して機械特性や動特性が劣る傾向にある。

本発明の含フッ素エラストマーにおける分子量

分布は、GPCを以下のような条件で測定して得られた数値がベースとなつている。

液体クロマトグラフ : LC-3 A型(島津製作所製)  
 カラム : KF-80M(2本)+KF-800P  
 (プレカラム)(昭和電工製)  
 検出器 : ERC-7510S(エルマ光学製)  
 インテグレーター : 7000A(システムインスツルメンツ社製)  
 展開溶媒 : テトラヒドロフラン  
 濃度 : 0.1重量%  
 温度 : 35℃  
 分子量検量線用標準ポリマー:

単分散ポリステレン各種(東洋  
 曹達製)  
 ( $M_w/M_n \sim 1.2(\max)$ )

含フッ素エラストマーの製造方法としては、通常乳化重合法、懸濁重合法及び溶液重合法などが知られており、本発明の含フッ素エラストマーを製造する方法については、特に限定されないが懸濁重合法が最適である。

次に、懸濁重合法について1例を挙げて説明す

パーフルオロクロセンなどのパーフルオロカーボン又は1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン、1,2-ジクロロ-1,1,2,2-テトラフルオロエタン、トリクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタンなどのクロロフルオロカーボンが適当である。特に1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタンが性能的にも経済的にも好ましい。

懸濁安定剤としては、例えばメチルセルロースデンプン、ゼラチン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ベントナイト、タルク、ケイソウ土などが用いられる。

また、油溶性触媒としては、例えばジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートなどのジアルキルパーオキシジカーボネート類、トールエンパーオキシイソブチレート、トールエンパーオキシビバレートなどのパーオキシエステル類、ジプロピオニルパーオキシドなどのジアシルパーオキシド類、ジ(パーフルオロプロピオニル)パーオキシド、

と、まず所定の混合モノマー(仕込モノマー)を溶存した不活性有機溶媒又は液化した該混合モノマーを水媒体中に分散させ、これに懸濁安定剤、油溶性触媒及び必要に応じて連鎖移動剤を添加し、機械的にかきまぜながら温度を0~130℃に保ち、圧力が1~100kg/cm<sup>2</sup>の範囲で一定となるように新たな前記混合モノマー(追添モノマー)を添加して重合を進める。

生成する含フッ素エラストマー中のモノマー単位の組成は仕込モノマー組成と追添モノマー組成との関係によつて決定される。

なお、仕込モノマー組成及び追添モノマー組成はガスクロマトグラフ(GC)により、含フッ素エラストマー中のモノマー単位の組成は、該エラストマーをアセトンに溶解後、<sup>19</sup>F NMRによつて測定する。

この懸濁重合法において用いられる不活性有機溶媒としては、連鎖移動を生じやすい炭素-水素結合をもたない有機溶媒、例えばパーフルオロシクロブタン、パーフルオロジメチルシクロブタン、

ジ(パーフルオロブチル)パーオキシド、ジ(トリクロロオクタフルオロヘキサノイル)パーオキシドなどのジ[パーフルオロ(又はクロロフルオロ)アシル]パーオキシド類が適当である。

含フッ素エラストマーの分子量を調節する目的でメタノール、エタノール、イソペンタン、マロン酸ジエチル、四塩化炭素などの連鎖移動剤を使用することもできるがこれは必ずしも必要ではない。

本発明の含フッ素エラストマーは種々の方法で加硫することができる。例えば、ポリアミン化合物を用いたジアミン加硫法、有機過酸化物を用いたパーオキシド加硫法及びポリヒドロキシ化合物を用いたポリオール加硫法などを採用することができる。しかし、耐圧縮永久歪が要求されるシール材、ダイヤフラムなどの用途では一般にポリオール加硫法が用いられているので、本発明においてはポリオール加硫法を例として説明する。

含フッ素エラストマーに酸結合剤、ポリヒドロキシ化合物、加硫促進剤及び必要に応じて充てん

剤を配合して混練りしたのち、加熱して加硫する。

酸結合剤としては、二価の金属酸化物又は水酸化物例えばマグネシウム、カルシウム、亜鉛、鉛などの酸化物又は水酸化物が用いられ、その使用量は、エラストマー100重量部当り2～30重量部の範囲で選ばれる。

ポリヒドロキシ化合物としては、ヒドロキノン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)パーフルオロプロパン(ビスフェノールAF)、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタンなどが、エラストマー100重量部当り0.5～5重量部の割合で用いられる。

加硫促進剤としては、第四オニウム塩化合物、例えばテトラメチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムクロリド、テトラプロピルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムブロミド、

度などの機械特性、耐圧縮永久歪、非粘着性、耐摩耗性、反発弾性などに優れ、しかも良好な加工性を有しているので、例えば苛酷な条件下で使用するパッキン、ガスケットなどのシール材やダイヤフラムの材料として好適である。

#### 実施例

以下実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。

なお、本発明において含フッ素エラストマーのポリオール加硫標準条件として下記のものを選んだ。

含フッ素エラストマー	: 100重量部
酸化マグネシウム	: 3重量部
水酸化カルシウム	: 6重量部
ビスフェノールAF	: 2重量部
ベンジルトリフェニル ホスホニウムクロリド	: 0.6重量部
メデイウムサーマルカーボン	: 30重量部
混練方法	: ロール

テトラブチルホスホニウムクロリド、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロリド、ベンジルトリオクチルホスホニウムクロリドなどが適当であり、エラストマー100重量部当り0.2～10重量部の割合で用いられる。充てん剤としては、例えばカーボンブラック、シリカ、クレイ、タルクなどが必要に応じて用いられる。

含フッ素エラストマー、酸結合剤、ポリヒドロキシ化合物、加硫促進剤及び充てん剤の混合物は、ロール又はバンバリーミキサーで混練り後、金型に入れ加圧して一次加硫し、次いで二次加硫する。一般に一次加硫の条件は温度100～200℃、加硫時間10～180分、圧力20～100K<sub>g</sub>/cm<sup>2</sup>の範囲から選ばれ、二次加硫の条件は温度150～300℃、加硫時間0～30時間の範囲から選ばれる。

#### 発明の効果

本発明の含フッ素エラストマーは、従来の含フッ素エラストマーが有する優れた耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性などに加えて、さらに引張強度や伸

一次熱プレス加硫 : 177℃×10分間

二次オープン加硫 : 232℃×24時間

またポリオール加硫物の機械特性は、厚さ2mmの加硫シートより3号ダンベル型試験片を打抜き、JIS-K 6301に準じて引張試験機(東洋精機製)を用い、引張速度50cm/分で測定した。

一方、圧縮永久歪は、ポリオール加硫したP-24型O-リングを用い、JIS-K 6301に準じて25%加圧圧縮下、温度200℃に72時間保持したのちに30分間室温に放冷後、厚み計(京都高分子計機製)を用いて測定した。

さらに、粘着力、耐摩耗性及び反発弾性の測定条件は次のとおりである。

#### (1) 粘着力

内部評価方法(測定条件 常温)を用いた。

サンプル大きさ : 30×30×2<sup>mm</sup>

(粘着面積 : 2.07cm<sup>2</sup>)

圧縮 : 115g/cm<sup>2</sup> 60秒

#### 引張試験

ロードセル : 50K<sub>g</sub>(フルスケール5K<sub>g</sub>)

引張速度 : 50 mm/min

## (2) 耐摩耗性

テーバー摩耗(規格 ASTM D 1044-56)を求めた。

試験機 : Taber式摩耗試験機  
[東洋テスター(株)製]

摩耗輪 : H-22

摩耗量単位 : 重量損(mg)/1,000回(常温)

## (3) 反発弾性

ダンロップ法[規格 BS 903 Part 22(1950)]を用いた。

試験片寸法 :  $8 \times 8 \times 4^t$  mm

試験機 : ダンロップトリブノメーター

測定条件 : 常温

## 実施例 1

電磁誘導式かきませ機を備えた内容積約15Lのオートクレーブを窒素ガスで十分に掃気し、減圧- $N_2$ 充てんを3回繰り返し、窒素置換したのち、減圧状態で、脱酸素した純水5800g、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン(以下

フロン113という)2670g及び懸濁安定剤としてのメチルセルローズ(粘度50cp)2.9gを仕込み、500rpmでかきませながら、温度50℃に保った。次いでVdF 24.3重量%、HFP 69.6重量%、及びTFE 6.1重量%から成る混合モノマーを仕込ガスとして、10kg/cm<sup>2</sup>-Gとなるまで仕込んだ。次に触媒として、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート10.5重量%を含有したフロン113溶液を38g仕込み重合を開始させた。重合により圧力が9.5kg/cm<sup>2</sup>-Gまで低下するのでVdF 44.7重量%、HFP 32.5重量%、TFE 22.8重量%から成る混合モノマーを追添ガスとし、追添し再び圧力を10kg/cm<sup>2</sup>-Gに戻した。このような操作を繰り返し17時間重合反応を行なった。重合反応終了後、残存する混合モノマーを掃気し、得られた懸濁液を遠心分離機で脱水し、十分水洗したのち、100℃で真空乾燥して約7kgのエラストマーを得た。得られた含フッ素エラストマーを<sup>19</sup>F NMRにより分析したところ、VdF単位48.5重量%、HFP単位30.1重量%、TFE単位21.4

重量%であつた。また $[\eta]$ は170、 $\bar{M}_n$ は $23.4 \times 10^4$ 、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ は2.1であつた。

該含フッ素エラストマーを標準条件によりポリオール加硫したところ、分子量分布がモノモデルでシャープである結果、極めて優れた機械物性を有する加硫物が得られた。この加硫ゴムの物性を第1表に示す。

第 1 表

機 械 特 性		圧 縮 永久歪 (%)	動 特 性		
破断強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	破断伸び (%)		粘着力 (kg/cm <sup>2</sup> )	耐摩耗性 (mg/1000回)	反発弾性 (%)
174	270	19	0.6	24	72

## 実施例 2

実施例1において、仕込モノマー組成をVdF 14.6重量%、HFP 80.5重量%、TFE 4.9重量%、追添モノマー組成をVdF 40.6重量%、HFP 39.0重量%、TFE 20.3重量%とし、フロン113の量を25gとする以外は、実施例1と全く

同様の方法で15時間重合反応を行い、約4kgの三元含フッ素エラストマーを得た。このエラストマーの組成はVdF単位46.4重量%、HFP単位33.0重量%、TFE単位20.6重量%であり、 $[\eta]$ は252、 $\bar{M}_n$ は $38.0 \times 10^4$ 、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ は2.6であつた。

該含フッ素エラストマーを標準条件によりポリオール加硫したところ第2表に示す物性をもつ加硫ゴムが得られた。

第 2 表

機 械 物 性		圧 縮 永久歪 (%)	動 特 性		
破断強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	破断伸び (%)		粘着力 (kg/cm <sup>2</sup> )	耐摩耗性 (mg/1000回)	反発弾性 (%)
187	260	16	0.5	23	75

## 実施例 3

実施例1と同様な方法で10時間重合を行い、約4kgの三元系含フッ素エラストマーを得た。こ

のエラストマーの組成はVdF単位49.1重量%、HFP単位29.5重量%、TFE単位21.4重量%であり、 $[\eta]$ は140、 $\overline{M}_n$ は $18.0 \times 10^4$ 、 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ は2.4であつた。

該含フッ素エラストマーを標準条件によりポリオール加硫したところ、第3表に示す物性の加硫ゴムが得られた。

第 3 表

機 械 特 性		圧 縮 永久歪 (%)	動 特 性		
破断強度 (Kg/cm <sup>2</sup> )	破断伸度 (%)		粘 着 力 (Kg/cm <sup>2</sup> )	耐摩耗性 (mg/ 1000回)	反発弾性 (%)
170	280	20	0.8	25	71

## 比較例 1

実施例1と同様な方法で、純水、フロン113及び懸濁安定剤を仕込み、500 rpmでかきまぜながら、温度を50℃に保つた。次いでVdF 27.3重量%、HFP 66.7重量%、TFE 6.0重量%から成

第 4 表

機 械 物 性		圧 縮 永久歪 (%)	動 特 性		
破断強度 (Kg/cm <sup>2</sup> )	破断伸度 (%)		粘 着 力 (Kg/cm <sup>2</sup> )	耐摩耗性 (mg/ 1000回)	反発弾性 (%)
167	260	21	2.3	29	62

## 比較例 2

電磁誘導式かきまぜ機を備えた、内容積約15Lのオートクレーブの内部を、窒素ガスで十分に掃気し、さらに減圧排気、窒素充てんの操作を3回繰り返して窒素置換したのち、減圧条件下に、脱酸素した純水7500g、過硫酸アンモニウム15g、乳化剤としてのパーフルオロオクタン酸アンモニウム22.5g及び連鎖移動剤としてのマロン酸ジエチル1.9gを仕込み、温度を70℃に保つた。次いでVdF 39.9重量%及びHFP 60.1重量%から成る混合モノマーを仕込み、圧力を8 Kg/cm<sup>2</sup>に調整し、重合を開始させた。この際、重合により圧力が低下するので、7 Kg/cm<sup>2</sup>に

る混合モノマーを仕込ガスとして、15 Kg/cm<sup>2</sup>となるまで仕込み、次に触媒として、ジ(パーフルオロブチリル)パーオキシド5重量%を含有した。フロン113溶液(以下FPOという)53gを仕込み重合を開始させた。この際、重合により圧力が14.5 Kg/cm<sup>2</sup>まで低下するので、VdF 43.5重量%、HFP 32.7重量%、TFE 23.8重量%から成る混合ガスを追添ガスとして、追添し再び圧力を15 Kg/cm<sup>2</sup>に戻した。かかる操作を重合反応中繰り返して、FPOを2時間ごとに53gずつ追添しながら、14時間重合反応を行つた。重合反応中添加したFPOは合計371gであつた。約1 Kgの三元系含フッ素エラストマーを得た。このエラストマーの組成はVdF単位55.4重量%、HFP単位24.0重量%、TFE単位20.6重量%であり、 $[\eta]$ は151、 $\overline{M}_n$ は $2.6 \times 10^4$ 、 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ は1.7であつた。

該含フッ素エラストマーを標準条件により加硫した。加硫ゴムの物性を第4表に示す。

達したときに、VdF 56.6重量%及びHFP 43.4重量%から成る混合モノマーを追添し、再び圧力を8 Kg/cm<sup>2</sup>に回復させた。このような操作を繰り返しながら、3時間重合を続行した。反応終了後、残存する混合モノマーを掃気除去し、得られた乳化液に塩化マグネシウム水溶液を添加して生成したポリマーを塩析したのち、十分に水洗して100℃で真空乾燥することにより、含フッ素エラストマー約1.9gを得た。このエラストマーは、VdF 52.9重量%及びHFP 47.1重量%から成る組成を有し、 $[\eta]$ は70、 $\overline{M}_n$ は $7.4 \times 10^4$ 、 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ は7.9であつた。またこのものの分子量分布はブロードであつた。

該含フッ素エラストマーを標準条件により加硫したところ、第5表に示す物性をもつ加硫ゴムが得られた。

第 5 表

機 械 物 性		圧 縮 永久歪 (%)	動 特 性		
破断強度 (Kg/cm <sup>2</sup> )	破断伸度 (%)		粘 着 力 (Kg/cm <sup>2</sup> )	耐摩耗性 (mg/ 1000回)	反発弾性 (%)
170	210	21	1.8	28	65

## 実施例 4

最初に仕込むモノマーとして、VdF 23.8重量%とHFP 76.2重量%の混合モノマーを、また追加するモノマーとして、VdF 58.8重量%とHFP 41.2重量%の混合モノマーをそれぞれ使用し、実施例1と全く同様の方法で24時間重合反応させることにより二元系含フッ素エラストマー約2kgを得た。このエラストマーは、VdF 56.9重量%及びHFP 43.1重量%から成る組成を有し、 $[\eta]$ は165、 $M_n$ は $22.0 \times 10^4$ 、 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ は2.5であつた。

該含フッ素エラストマーを標準条件により加硫

したところ、第6表に示す物性をもつ加硫ゴムが得られた。

第 6 表

機 械 物 性		圧 縮 永久歪 (%)	動 特 性		
破断強度 (Kg/cm <sup>2</sup> )	破断伸度 (%)		粘 着 力 (Kg/cm <sup>2</sup> )	耐摩耗性 (mg/ 1000回)	反発弾性 (%)
172	270	16	0.6	24	71

特許出願人 旭化成工業株式会社

代 理 人 阿 形 明